Beiträge zu Fluorierungsreaktionen an Übergangsmetallen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. KARL-HEINZ HELLBERG

aus Detmold

Göttingen 1966

Beiträge zu Fluorierungsreaktionen an Übergangsmetallen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. KARL-HEINZ HELLBERG

aus Detmold

Göttingen 1966

Kleinoffsetdruckerei K. Urlaub Bamberg

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1966

Die vorliegende Arbeit wurde im
Anorganisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen
in der Zeit von
Mai 1964 bis Dezember 1965
angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für sein stets förderndes Interesse und Vertrauen sowie für seine Unterstützung und Anleitung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dipl.-Chem. Dr. H.W. Roesky für wertvolle Anregungen bei der Ausführung einiger Versuche.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn cand. chem. H.U. Werther für seine Mithilfe bei der Ausführung von Messungen.

Herrn Werkstattmeister Schmidt danke ich für seine vielen mühevollen Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Darstellung und Eigenschaften von Osmiumheptafluorid	2
	a) Überblick	2
	b) Beschreibung der Versuche und Apparaturen	3
	c) Fluorierung von Osmiummetallpulver	10
	d) Chemische Eigenschaften	13
	e) Physikalische Eigenschaften	16
III.	Fluorierungsreaktionen in der Wirbelschicht	23
	a) Die Apparaturen	23
	b) Beschreibung der Versuche	25
IV.	Reaktionen mit Fluorwasserstoff unter Druck	28
V.	Zusammenfassung	34
VI.	Literaturverzeichnis	35
VII.	Lebenslauf	37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0039

I. Einleitung

Seit einiger Zeit sind auf dem Gebiet der Metallfluoride neue Wege und Möglichkeiten der Fluorierung erschlossen worden. Druckfluorierungen mit elementarem Fluor führten zu neuen Metall- und Nichtmetallfluoriden, in denen die Elemente eine hohe Oxydationszahl besitzen.

Bedingt wurden diese Fortschritte durch einfache und ungefährliche Handhabung von Fluor und Fluorwasserstoff in fluor- und fluorwasserstoffresistenten Materialien. Heute erfordert fortschrittliches Arbeiten in der Fluorchemie Apparaturen aus perfluorierten Kunststoffen oder aus Metallen wie Kupfer, Nickel oder Monel. Materialien also, die entweder überhaupt nicht oder nur oberflächlich durch Ausbildung einer Fluoridschicht angegriffen werden.

Für Reaktionen mit Fluorwasserstoff eignen sich Geräte aus Silber, Gold oder Platin besonders gut. Sie reagieren nicht mit HF. Beim Arbeiten mit elementarem Fluor sind diese Metalle zum Teil wegen der Bildung flüchtiger und hygroskopischer Fluoride nicht brauchbar.

In der Literatur werden die verschiedensten Methoden zur Darstellung von Metallfluoriden beschrieben. In den meisten Fällen geht man von Metallverbindungen aus, die durch Behandeln mit elementarem Fluor, Fluorwasserstoff oder anderer Fluorierungsmittel fluoriert werden. Bis vor kurzem weniger bekannt und untersucht waren Fluorierungen der Metalle selbst.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, reine Metalle durch neue Synthesewege quantitativ in Metallfluoride zu überführen. Als Fluorierungsmittel wurden Fluor und Fluorwasserstoff verwendet.

II. Darstellung und Eigenschaften von Osmiumheptafluorid

a) Überblick

O. RUFF[1] ließ 1913 Osmiummetallpulver bei 250°C mit elementarem Fluor reagieren. Er berichtet über das Auftreten dreier Produkte, die von ihm als OsF_4, OsF_6 und OsF_8 identifiziert wurden. Für die flüchtigste Verbindung, eine gelbe Substanz, wurde aufgrund von Analysen und Dampfdichtebestimmungen eine Zusammensetzung von OsF_8 gefunden. Der Schmelzpunkt lag bei 34,4°C, bei 47,5°C ging der gelbe Festkörper in eine gelbrote Flüssigkeit über.

Nach Abtrennung der gelben Verbindung im Vakuum blieb eine hellgrüne Kristallmasse, die etwas durch Osmiumoxide verunreinigt war, zurück. Sie wurde für Osmiumhexafluorid gehalten. Der Schmelzpunkt des OsF_6 wurde in den Grenzen von 50 - 120°C, der Siedepunkt mit 205°C angegeben.

Das von RUFF verwendete Osmiummetall war teils durch den Handel (Reinheitsgrad ungefähr 98 % Osmium, 1,88 % Eisen und Spuren von Osmiumoxid) bezogen, teils durch Reduktion aus OsO_4 und OsO_2 hergestellt worden.

1958 versuchten WEINSTOCK und MALM[2] unter den gleichen Bedingungen das Osmiumoctafluorid darzustellen. Sie setzten äußerst reines Osmiummetall (Verunreinigungen konnten nur noch durch spektroskopische Analyse festgestellt werden) und durch Destillation gereinigtes Fluor ein. Bei diesen Versuchen trat nur die gelbe, flüchtige Verbindung auf, die in ihrem Schmelzpunkt (32,1°C) und Siedepunkt (45,9°C) Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze mit dem OsF_8 von RUFF zeigte. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sprachen eindeutig für ein Osmiumhexafluorid. Weiterhin wurde das OsF_6 durch die Dampfdruckkurve, das Ultrarotspektrum[3] und die Röntgenaufnahme charakterisiert.

Das hellgrüne Produkt, irrtümlich von RUFF als OsF_6 identifiziert, erwies sich als $OsOF_5$ [4]. Es konnte 1962 als erste Osmiumverbindung der Oxydationsstufe 7 bei der Fluorierung von OsO_2 oder von Osmium in Gegenwart von Sauerstoff gewonnen werden.

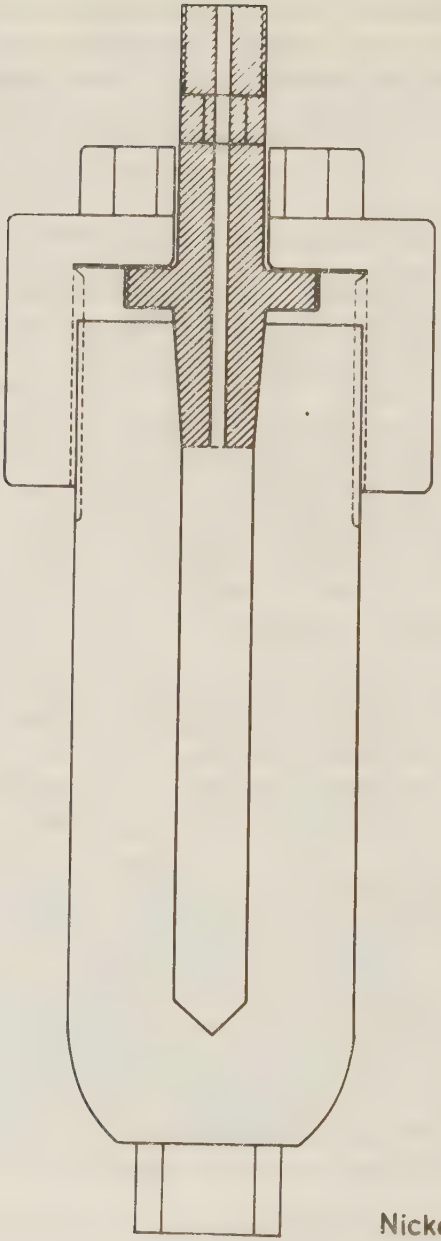
b) Beschreibung der Versuche und Apparaturen

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallfluoride der Übergangsmetalle sind Reaktionsautoklaven entwickelt worden, die mit Fluor beschickt werden können und hohe Drucke sowie hohe Temperaturen aushalten. Für die hier in Frage kommenden Drukke, Temperaturen und Reaktionsbedingungen erwies sich Nickel oder Monel-Metall als Autoklavenmaterial besonders geeignet. Auf der Oberfläche des Metalls bildet sich bei der Fluorierungsreaktion eine zusammenhängende Fluoridschicht, die einen weiteren Angriff des Fluors verhindert. Verbunden mit dieser Korrosionsbeständigkeit besitzen beide Werkstoffe außerdem hohe Festigkeit und Dehnung.

Als Form des Reaktionsgefäßes wurde ein Zylinder gewählt (s. Abb. S. 4). Er konnte maximal bis 500 Atmosphären und 600°C beansprucht werden. Gefertigt wurde der Zylinder aus einem massiven Rundnickelstab von 60 - 80 mm äußerem Durchmesser. Die innere Bohrung betrug 25 - 29 mm.

Besondere Schwierigkeiten bereiteten die Abdichtungen der Bombe. Im allgemeinen wird zwischen den Dichtungsflächen ein Ring aus weichem, elastischen Werkstoff, z. B. Blei etc., gelegt. Wegen der hohen Temperaturen und der Aggressivität des Fluors konnten solche Dichtungsstoffe nicht verwendet werden, deshalb wurde eine Kondichtung mit Druckmutter benutzt. Da hier Metall gegen Metall gepreßt wird, müssen vorher die konischen Dichtungsflächen sorgfältig geschliffen und poliert werden.

Als Bombenverschluß diente ein selbstentwickeltes Vakuummem-



Nickelbombe 99,6% Ni

branventil (s. Abb. S. 6). Dieses Ventil wurde von uns konstruiert, als die von der Firma Andreas Hofer*) gelieferten Feinregulierventile mit Stopfbuchsenpackung nicht die geforderte Dichtigkeit zeigten.

Bei unseren Ventilen sind keine Stopfbuchsen vorhanden. Eine zusätzliche Wasserkühlung verhindert ein Überheizen. Ventilkörper und Ventilnadel sind aus verschiedenen, fluorbeständigen Materialien gearbeitet. Die Kombination von Nickel und Stahl verhindert ein Festfressen der Nadel im Ventilkörper.

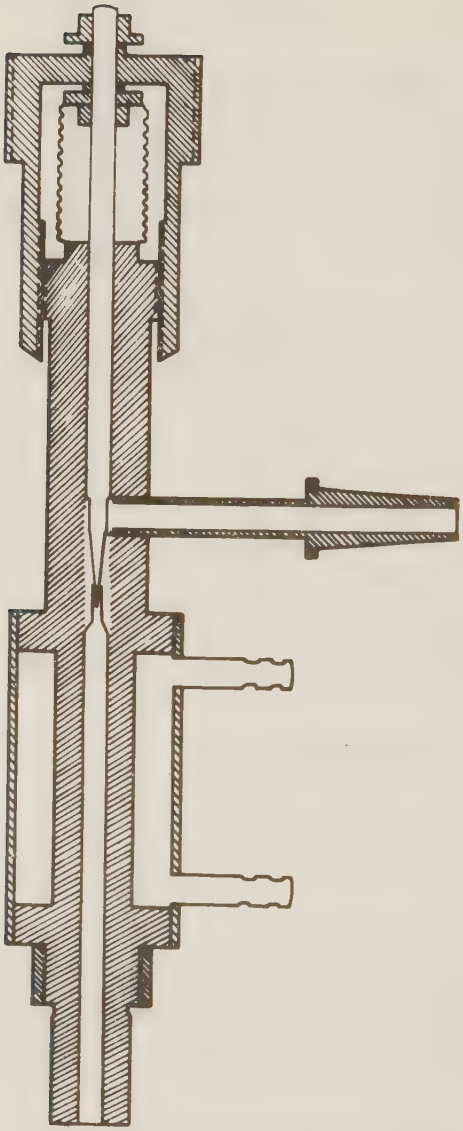
Das für die Versuche verwendete Fluor entstand durch Elektrolyse einer Kaliumfluorid-Fluorwasserstoffschmelze. Die Schmelze hat die ungefähre Zusammensetzung KF · 2HF.

Das Fluor wurde in einer Kupferzelle an einer Nickelanode abgeschieden, einer fraktionierten Kondensation und anschließend einer fraktionierten Destillation in Teflonfallen (s. Abb. S. 8) unterworfen. Verunreinigungen von SiF_4, HF, F_2O und O_2 (F_2O und SiF_4 wurden ultrarotspektroskopisch nachgewiesen) konnten so leicht abgetrennt werden. Der Kathodenraum der Zelle wurde mit reinem Stickstoff gespült. Dadurch konnten Explosionen völlig verhindert werden.

Vor Inbetriebnahme wurden die Nickelautoklaven mit Fluor beschickt und durch Heizen im elektrischen Röhrenofen auf 500°C ausfluoriert. Das überschüssige Fluor blies man heiß ab, evakuierte die Bombe am Hochvakuum und belüftete anschließend mit trockenem, reinsten Stickstoff oder Argon.

Den ausfluorierten, trockenen Nickelautoklaven beschickte man mit 1 g Osmiummetallpulver (statt Metall kann auch Osmiumhexafluorid eingesetzt werden) und evakuierte erneut durch Öffnen des Membranventils am Hochvakuum. Dann wurde

*) Hochdruck-Apparatebau, Mühlheim/Ruhr



Vakuumventil

die Bombe mit flüssiger Luft, hierauf mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Schließlich kondensierte man das gereinigte Fluor ein und heizte langsam im elektrischen Ofen auf 500 - 600°C. Bei dieser Temperatur stellte sich bei den einzelnen Versuchen ein Fluordruck von 350 - 400 Atm. ein.

Nach Erreichen der Temperatur von 500 - 600°C war die Reaktion beendet. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde aus der heißen Bombe in einer Falle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt und kondensiert. Das überflüssige Fluor wurde im Vakuum abgesaugt.

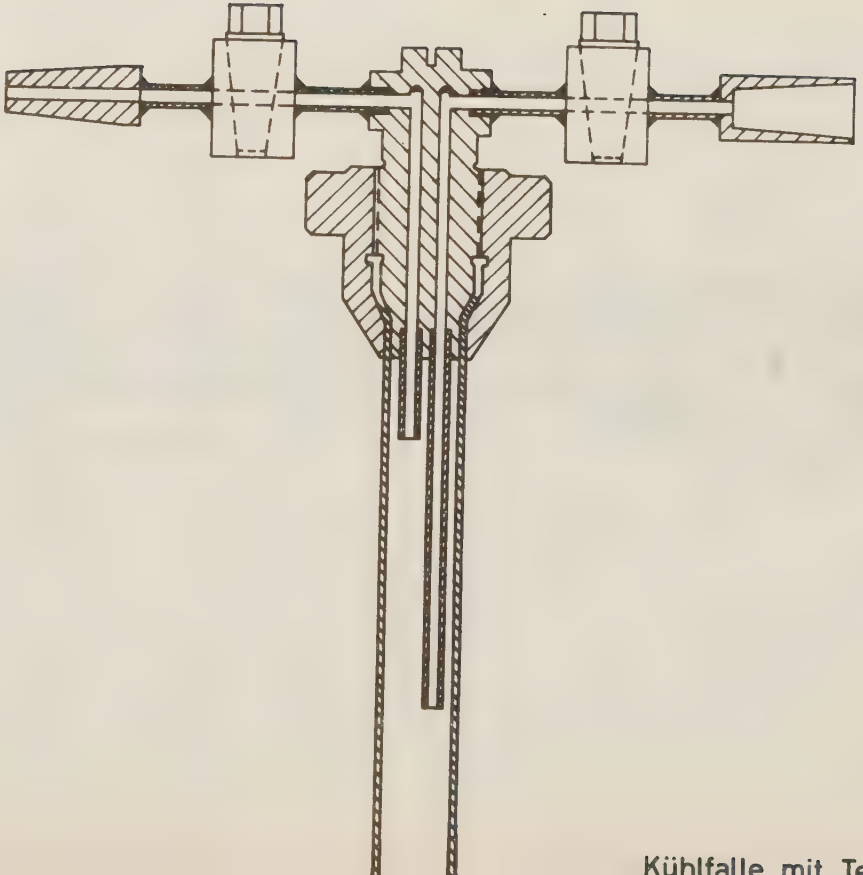
Die Kondensationsfallen (s. Abb. S. 9) waren aus Nickel gearbeitet. Fallenunter- und -oberteil wurden durch einen Flansch mit Teflonring vakuumdicht verschraubt. Die Hähne waren aus Teflon oder aus Stahl gefertigt und in Nickel gefaßt. Als Hahnfett wurde hartes KEL-F-Fett verwendet. Vor Betätigung der Hähne mußte mit einem Fön gewärmt werden.

Zersetzungsreaktionen im Vakuum, die unter Druckanstieg verliefen, wurden messend über ein Quarzspiral- oder ein Membranmanometer aus Metall verfolgt.

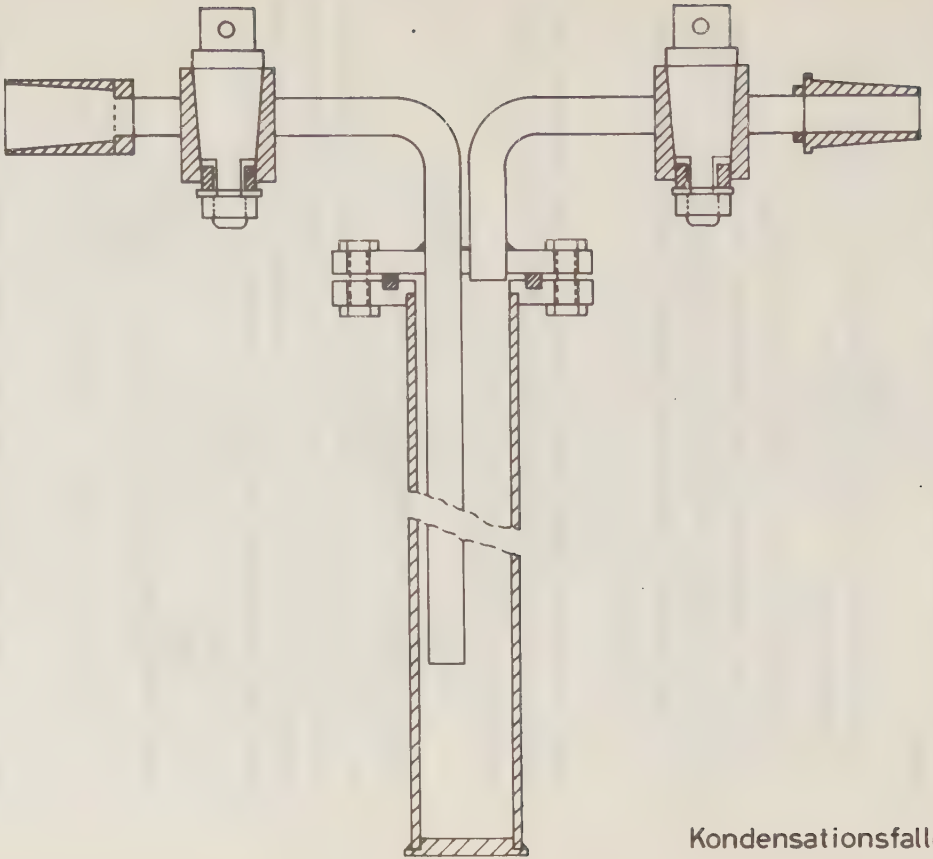
Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in einem kleinen Nickelkölbchen durchgeführt. Seine Wandung hatte eine Stärke von 1 mm, sein Leergewicht betrug 93,6 g und sein Volumen 378 cm^3.

Für die ultrarotspektroskopischen Aufnahmen ist eine Küvette entwickelt worden, die es gestattete, im Temperaturbereich von -180°C bis Raumtemperatur zu messen.

Diese Tieftemperaturküvette (s. Abb. S. 11) ist aus Nickel, Kupfer und Teflon gearbeitet. Die äußeren Küvettenfenster (CsBr-Platten) werden mit hartem KEL-F-Fett vakuumdicht verkittet. Die Hähne sind aus Teflon gefertigt und in Kupfer gefaßt. Eine gute Durchkühlung der mittleren CsBr-Platte (s. Abb. S. 12) ohne größere Verluste durch Wärme-



Kühlfalle mit Teflonrohr



Kondensationsfalle aus Nickel

leitung bewirkt eine Kombination von Kupfer und Nickel. Das Beschlagen der äußeren CsBr-Fenster durch Feuchtigkeit verhindert eine zusätzliche Heizung.

Die Vorteile gegenüber bisher bekannten Küvetten sind folgende:

1. Die Messungen sind im Hochvakuum sowie unter Schutzgas durchführbar
2. Es sind keine Abdichtungen erforderlich
3. Bei der Untersuchung von aggressiven Fluorverbindungen werden nur die Küvettenfenster angegriffen
4. Leichtflüchtige Substanzen können sowohl gasförmig als auch fest untersucht werden.

Alle verwendeten Apparaturen*) waren vor den einzelnen Versuchen durch Behandeln mit Fluor und anschließendem Ausheizen am Hochvakuum getrocknet worden.

c) Fluorierung von Osmiummetallpulver

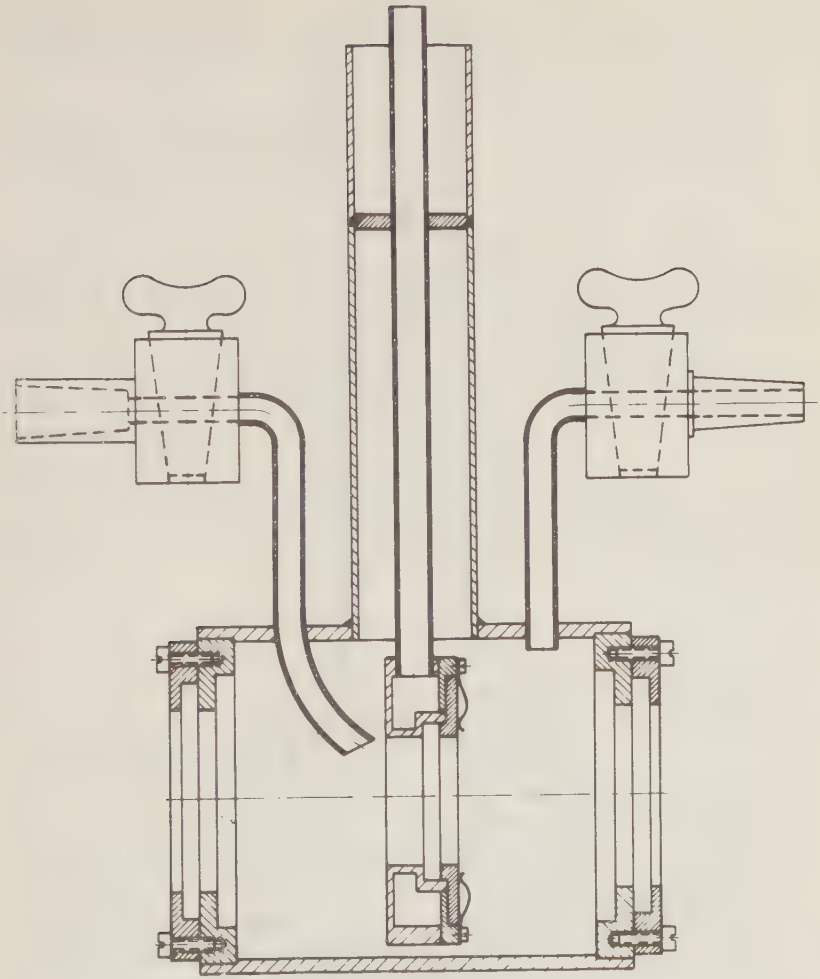
Bei der Fluorierung von Osmiummetallpulver oder Osmiumhexafluorid bei 500 - 600°C und 350 - 400 Atmosphären Fluordruck entsteht eine gelbe, äußerst hygroskopische Verbindung, die nach der chemischen und physikalischen Charakterisierung sich als OsF_7 erwies[5].

Reaktionsgleichung:

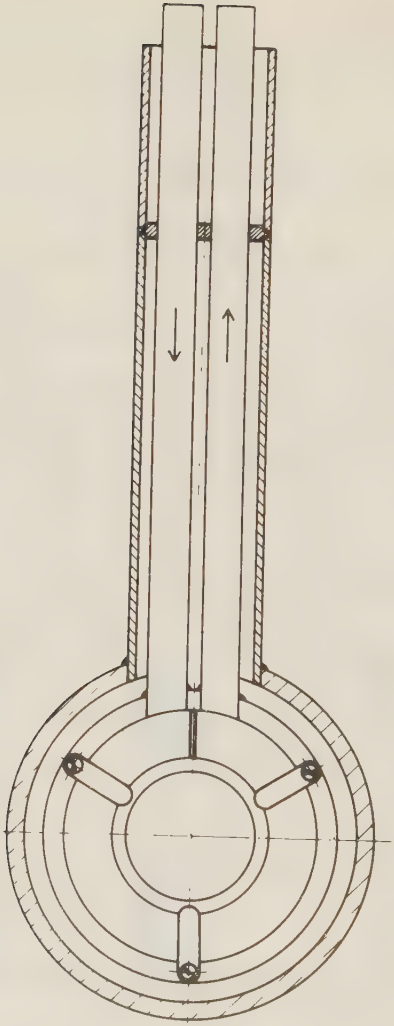
$$Os\ (OsF_6) + 3\ 1/2\ F_2\ (1/2\ F_2) \xrightarrow[350\text{-}400\ Atm.]{500\text{-}600^\circ C} OsF_7 \quad (I)$$

Das nach der oben beschriebenen Methode präparierte Osmium-

*) Zu den Apparaturen:
Vgl. auch: H.W. Roesky, Dissertation, Göttingen 1963
und K.H. Hellberg, Diplomarbeit, Göttingen 1964



Tieftemperaturküvette



Kühleinsatz für Küvette

heptafluorid wurde mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden charakterisiert.

d) Chemische Eigenschaften

Die Zersetzungsreaktion

Bei der Destillation des Osmiumheptafluorids im Hochvakuum konnte ein Druckanstieg festgestellt werden, der sich durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff nicht rückgängig machen ließ. Die Zersetzung konnte bereits bei Temperaturen von -100 bis -80°C beobachtet werden. Höhere Temperaturen und Lichteinstrahlung wirkten beschleunigend.

Das Osmiumheptafluorid zerfiel bereits bei Temperaturen oberhalb von -100°C unter Abspaltung von Fluor in OsF_6 gemäß

$$OsF_7 \xrightarrow[h \cdot \nu]{T > -100^\circ C} OsF_6 + 1/2\ F_2 \qquad (II)$$

Die oben angeführte Zersetzungsreaktion wurde durch folgende Versuche bestätigt:

Das in der Nickelfalle bei -196°C abgeschreckte OsF_7 ließ man im Hochvakuum auf Raumtemperatur auftauen und hielt die Temperatur über einen Tag. Während dieser Zeit trat Zersetzung nach Gleichung (II) ein. Beim anschließenden Herunterkühlen mit flüssigem Stickstoff kondensierte nur OsF_6 aus. Das abgespaltene Fluor verursachte einen Druckanstieg von 12 mm. Aus den bekannten Volumina der verwendeten Apparaturen konnte eine Fluormenge von 19 - 20 mg berechnet werden. Dampfdichtebestimmungen ergaben für das abgespaltene, nicht auskondensierbare Gas ein Molekulargewicht von 37,7.

Das bei der Zersetzung zurückgebliebene Osmiumhexafluorid wurde zu 327 mg ausgewogen. Daraus folgt, daß bei einer vor-

gelegenen Menge von 346 bis 347 mg OsF_7 eine theoretische Fluormenge von 20,4 mg hätte auftreten müssen. Somit liegen die durchgeführten Messungen innerhalb der Fehlergrenzen. Weitere Dampfdichtebestimmungen brachten für das abgespaltene Fluor Molekulargewichtswerte von 35, 36,6 und 40,0.

Das durch Zersetzung entstandene OsF_6 konnte durch das IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Das Molekulargewicht

Trotz der leichten Zersetzlichkeit des Osmiumheptafluorids wurden Molmassebestimmungen durchgeführt. Bei allen Messungen trat minimale Zersetzung auf, die das Molekulargewicht nach niedrigeren Werten hin verfälschte. Aus diesem Grunde konnten keine theoretischen Werte erwartet werden.

Das mittlere Molekulargewicht vom Osmiumhexafluorid liegt bei 304, um 19 Massenzahlen höher, nämlich bei 323, das vom Osmiumheptafluorid. Unsere Bestimmungen der gasförmigen, teilweise zersetzten Substanz ergaben bei Raumtemperatur Werte, die zwischen OsF_6 und OsF_7 liegen. Für das Osmiumheptafluorid wurden Molekulargewichtswerte von 310,4, 315 und 316 gefunden.

Zur Analyse

Ein schwieriges Problem ist die Analyse von Osmium-Fluor-Verbindungen. Die zahlreichen in der Literatur angegebenen Methoden entsprechen nicht den erforderlichen Genauigkeiten. SAUERBRUNN und SANDELL[6] geben für Osmium ein photometrisches Analysenverfahren an. Das Osmium muß hierbei jedoch als Tetroxid in Lösung vorliegen. Mit Thioharnstoff bildet sich im schwefelsauren Medium ein dreiwertiger Komplex der Formel $Os(NH_2CSNH_2)_6^{3+}$, der in Lösung eine rote Farbe hat.

Dieser rote Komplex entsteht jedoch nicht, wenn Osmiumfluorkomplexe vorliegen, wie sie z.B. bei der Hydrolyse des Hexa- und Heptafluorids auftreten. In diesem Falle muß das Osmium quantitativ durch Oxydation in OsO_4 überführt werden. Wir bestimmten das Osmium photometrisch mittels des roten Thioharnstoffkomplexes. Hierfür mußte die Substanz aufgeschlossen werden.

Eine abgewogene Menge OsF_7 wird bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs unter Zugabe von 0,1 m NaOH hydrolysiert. Durch allmähliches Auftauen auf Raumtemperatur tritt vollständige Hydrolyse ein. (Die Lösung muß schwach alkalisch bleiben, damit kein Osmium als Tetroxid verlorengeht. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, die einzusetzende Menge NaOH vorher zu berechnen).

Die Hydrolyselösung füllt man in ein Bombenrohr aus Pyrex-Glas, fügt in einem anderen Röhrchen 0,5 ml konzentrierte HNO_3 hinzu, ohne daß Mischung eintritt, und schmilzt ab.

Nach dem Abschmelzen wird die Salpetersäure mit der übrigen Lösung vermischt. Die Glasbombe wird anschließend 12 Stunden auf 300°C erwärmt. Um ein Explodieren des Glasgefäßes zu verhindern (es herrscht bei 300°C im Innern ein beträchtlicher Druck), gibt man das Pyrex-Gefäß in eine vakuumdicht verschließbare Stahlbombe. Eine berechnete Menge Kohlendioxid wird einkondensiert und kompensiert von außen den inneren Druck im Glasgefäß. Nach beendeter Reaktion läßt man Abkühlen und friert die Aufschlußlösung mit flüssigem Stickstoff ein. Dann öffnet man unter 50 ml 0,2 m Thioharnstofflösung (0,2 Mol Thioharnstoff werden in 2 m H_2SO_4 gelöst). Sollte sich Schwefel abscheiden, so muß filtriert werden. Von der roten Lösung wird die Extinktion bestimmt. Aus einer Eichkurve wird der Osmiumgehalt entnommen.

Aus einer anderen so aufgeschlossenen Probe wird Fluor bestimmt. Das Osmium reduziert man mit Eisen(II)sulfat, gibt

9 m H_2SO_4 im Verhältnis 1 : 1 hinzu (die Schwefelsäure muß vorher bis zum Sieden erhitzt werden, um vorhandenes SO_2 zu entfernen) und destilliert das Fluor über. Im Destillat wird das Fluor unter Zugabe von alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator titriert[7]. Die zu titrierende Lösung muß leicht basisch sein.

Analysenergebnisse:

1. In 15 ml Lösung waren 17,35 mg OsF_7 hydrolysiert.

$Os_{gef.}$: 10,35 mg $Os_{ber.}$: 10,21 mg

$F_{gef.}$: 7,18 mg $F_{ber.}$: 7,14 mg

$Os_{gef.} : F_{gef.} = 1 : 7{,}05$ $Os_{theo.} : F_{theo.} = 1 : 7$

2. $Os_{gef.} : F_{gef.} = 1 : 6{,}6$

3. $Os_{gef.} : F_{gef.} = 1 : 6{,}8$

e) Physikalische Eigenschaften

Magnetische Messungen

HARGREAVES und PEACOCK[8] haben 1958 das Osmiumhexafluorid magnetisch vermessen. Sie haben in einem Temperaturbereich von 81,5° - 297°K gearbeitet. Unsere magnetischen Messungen*) am OsF_7 bei 90° und 195°K ergaben folgende Molsuszeptibilitäten:

$$90°K: \chi_{Mol} \cdot 10^6 = 1620 \text{ cgs}$$
$$195°K: \chi_{Mol} \cdot 10^6 = 730 \text{ cgs}$$

*) Die magnetischen Messungen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Den Herren Professoren Klemm und Hoppe danke ich für die Ausführung der Messungen und deren Interpretation.

Bei Zimmertemperatur waren die Meßergebnisse, bedingt durch die weitgehende Zersetzung, nicht mehr auswertbar. Unsere Meßdaten liegen niedriger als die entsprechenden beim OsF_6, die von HARGREAVES und PEACOCK bei 90° und 195°K zu 2040 und 1260 gefunden wurden. Die Größe und die Temperaturabhängigkeit unserer Messung entsprechen den von HARGREAVES und PEACOCK gefundenen Werten für $Me^{I}MoF_6$-Verbindungen. Das Mo^{V} ist isoelektronisch mit dem Os^{VII}.

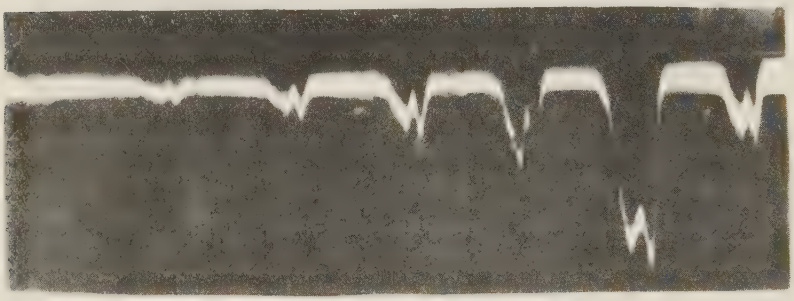
Elektronenspinresonanzaufnahmen

Die Elektronenspinresonanzaufnahmen*) brachten verschiedene Ergebnisse. Bei den meisten Proben trat bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ein starkes, paramagnetisches Resonanzsignal im Bereich zwischen 14 und 15 mV auf. Die Zeit zeigte einen geringen verstärkenden Einfluß auf die Intensität. Aus der Intensität des Signals konnten 10^{19} Spins berechnet werden, die auf die Einwaage bezogen, ein ungepaartes Elektron pro Molekül ergaben. Bei einer einzigen Probe wurde anfangs kein Paramagnetismus gefunden (es wurden bei einer Verstärkung von 200 lediglich schwache Signale von 15 mm Höhe zwischen 11,5 und 13 mV beobachtet. Die anderen Proben zeigten bereits bei einer Verstärkung von 12,5 Signalhöhen von 200 - 250 mm), erst nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem Herunterkühlen auf 20,4°K trat ein starkes Signal zwischen 14 und 15 mV auf. Diese Beobachtung spricht dafür, daß ein höheres Fluorid vom Osmium als OsF_7 vorgelegen haben könnte. Die Existenz eines OsF_8 ist deshalb nicht auszuschließen.

*) Die Elektronenspinresonanzaufnahmen wurden im I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Herrn Privatdozent Dr. Sander danke ich für die Durchführung und Auswertung der Messungen.

Massenspektrometrische Aufnahmen

Bei Untersuchungen am Bendix-Flugzeitmassenspektrometer*) wurde kein OsF_7^+-Ion gefunden, lediglich vom OsF_6^+-Ion bis herunter zum ionisierten Osmium traten alle Bruchstücke im Spektrum auf (s. Abb. unten).



Massenspektrum vom OsF_7

Ein OsF_7^+-Ion, falls das Osmiumheptafluorid unzersetzt in die Ionisationskammer gelangte, ist demnach ebenso instabil wie SF_6^+-, CF_4^+- und $N_2F_4^+$-Ionen[9]. Das Massenspektrum zeigte jedoch, daß das OsF_7 frei von Fremdsubstanzen wie z.B. $OsOF_5$ oder OsO_4 war.

Das IR-Spektrum

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des OsF_7 wurde ein Festkörperspektrum bei -180°C in der selbstentwickelten Tieftemperaturküvette aufgenommen. Das bei 500 - 600°C unter

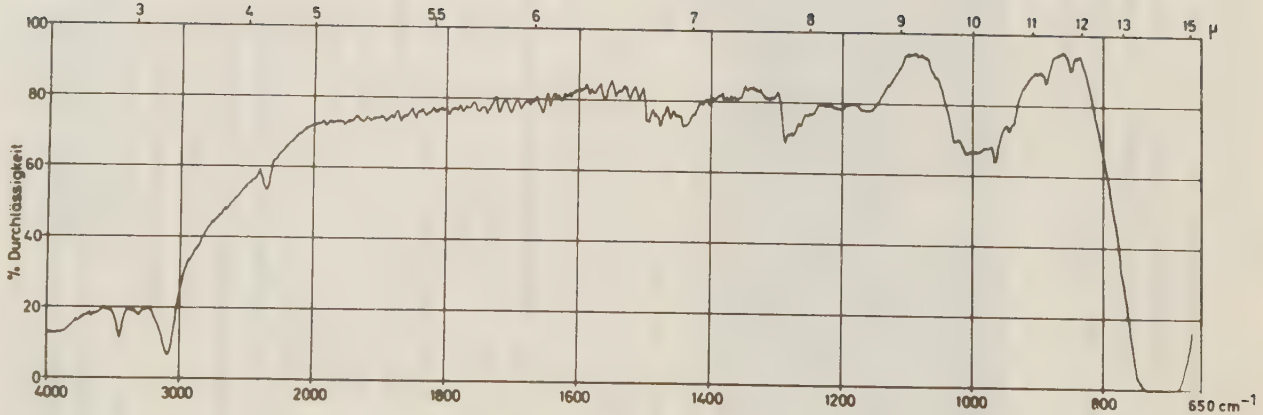
*) Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Ich danke Herrn Professor Jost und Herrn Dipl.-Chem. Krome für die freundliche Unterstützung bei den Messungen.

350 - 400 Atm. Fluordruck hergestellte Osmiumheptafluorid wurde direkt aus dem Autoklaven auf der mittleren, gekühlten CsBr-Platte zur Kondensation gebracht. Das überschüssige Fluor wurde gleichzeitig abgesaugt. Die IR-Messung erfolgte im Bereich von 4000 $cm^{-1} > \nu > 280\ cm^{-1}$ an einem Leitz IR-Spektrographen. Während der ganzen Messung hielt man die mittlere Platte durch Kühlung mit flüssiger Luft auf $-180^{\circ}C$.

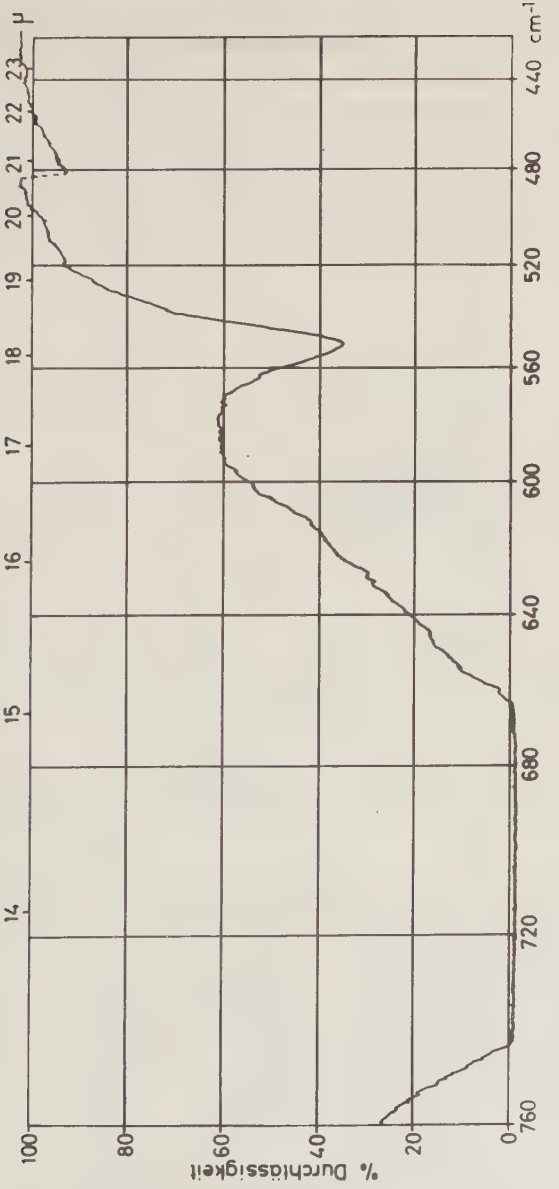
Unter den gleichen Bedingungen wurde ein IR-Spektrum vom festen Osmiumhexafluorid[10] aufgenommen. Durch Vergleich und Diskussion der beiden Spektren kamen wir zu folgendem Ergebnis:

Das IR-Spektrum vom festen OsF_7 (s. Abb. S. 20-22) läßt sich wahrscheinlich einem Molekülmodel der Symmetriegruppe D_{5h} (pentagonale Dipyramide) zuordnen. Während sich die Normalschwingungen des festen OsF_6 auf die Symmetrierassen (irreduzible Darstellungen) $A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$ verteilen, wobei nur die zu F_{1u} gehörenden zwei Normalschwingungen IR-aktiv sind, klassifizieren sich die Schwingungen des $OsF_{7(fest)}$ mit angenommener D_{5h}-Symmetrie nach $2A_1' + 2A_2'' + 3E_1' + E_2'' + 2E_2' + E_2''$.

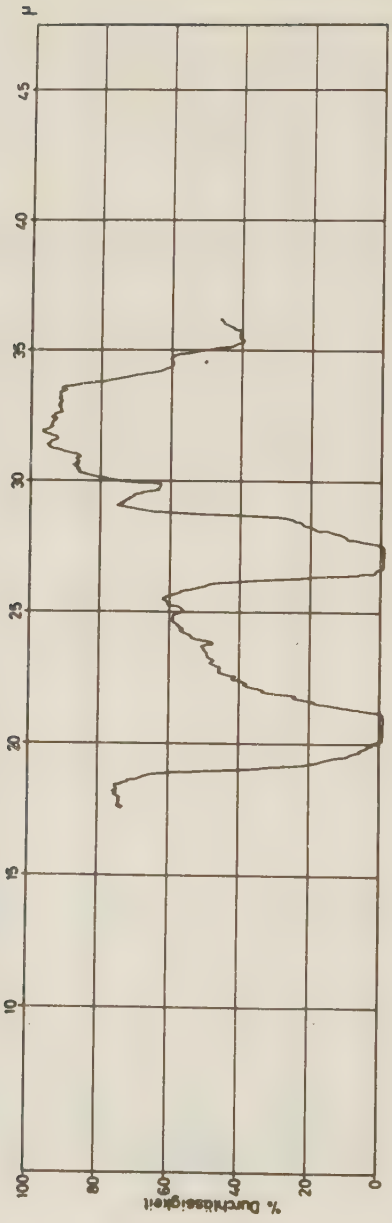
Für das Osmiumheptafluorid sind damit fünf IR-aktive Schwingungen zu erwarten. Ein Vergleich der Spektren von $OsF_{6(fest)}$ und $OsF_{7(fest)}$ zeigt, daß in der Tat beim OsF_7 mehr Banden auftreten, die vermöge ihrer Intensität Grundschwingungen zuzuordnen sind. Das IR-Spektrum des festen Osmiumhexafluorids enthält, wie erwartet, zwei starke Banden, die den infrarotaktiven Grundschwingungen (und zwar nahezu an der gleichen Stelle wie im Gasspektrum) zuzuordnen sind. Weiterhin treten durch Symmetrieerniedrigung, d.h. Verzerrung des OsF_6-Oktaeders, für O_h-Symmetrie verbotene Grundschwingungen auf. Dagegen sind im untersuchten Frequenzbereich beim $OsF_{7(fest)}$ vier starke Banden zu finden, die wahrscheinlich Grundschwingungen entsprechen, und zwar (vgl. Tab. S.23)



IR-Spektrum von festem OsF_7 bei -180°C von 2,5-15μ



IR-Spektrum von festem OsF_7 bei -180°C von 13-23 μ



IR-Spektrum von festem OsF_7 bei -180°C von 18-36 μ

bei 715 cm^{-1} (Os-F-Valenzschwingung), bei 483, 366 und 282 cm^{-1} (Deformationsschwingungen).

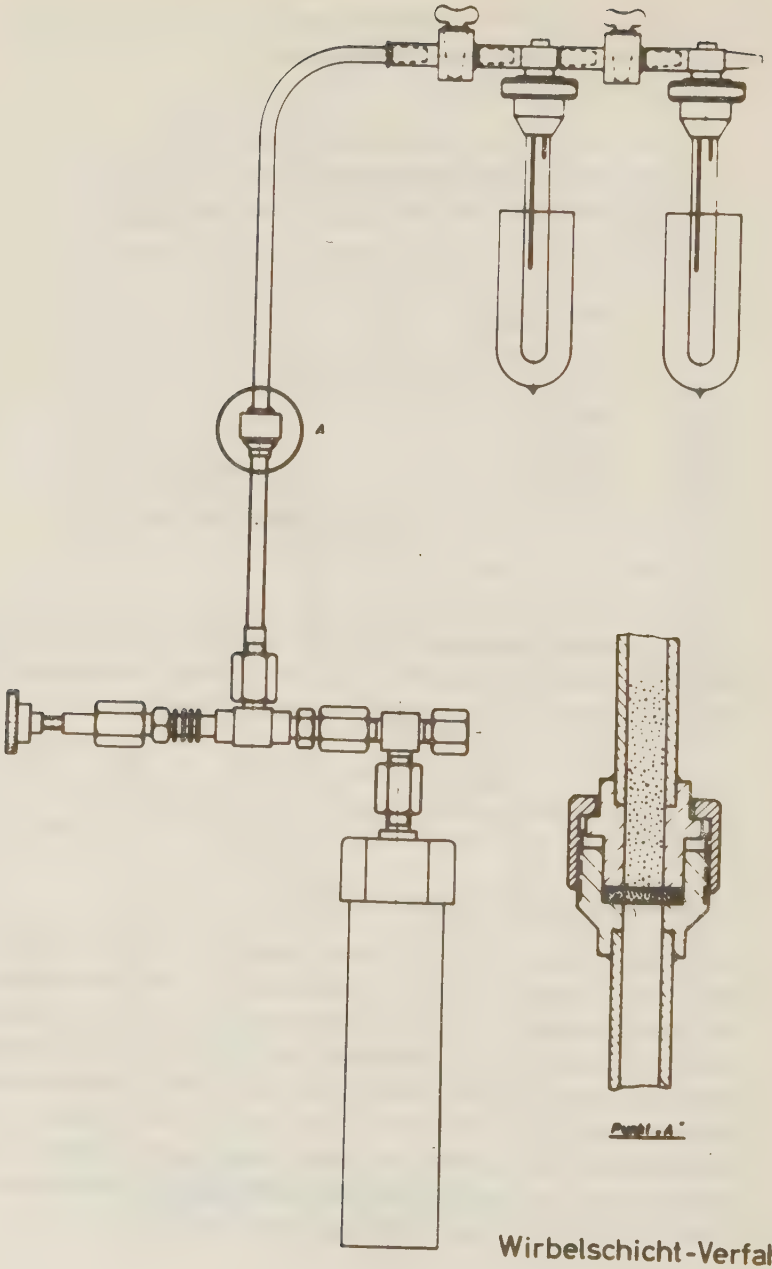
IR-aktive Grundschwingungen (bei D_{5h}- bzw. O_h-Symmetrie von $OsF_{7(fest)}$ und $OsF_{6(fest)}$	
$OsF_{7(fest)}$	$OsF_{6(fest)}$
715 cm^{-1}	710 cm^{-1}
483 "	
366 "	
282 "	ca. 270-280cm^{-1} (am Ende des Meßbereiches)

Beim Rheniumheptafluorid[11,12] wird auch D_{5h}-Symmetrie angenommen. Auch hier konnten im untersuchten Frequenzbereich nur drei IR-aktive Grundschwingungen gefunden werden.

III. Fluorierungsreaktionen in der Wirbelschicht[13]

a) Die Apparaturen (s. Abb. S. 24)

Die Wirbelschicht wird in einem senkrechten Rohr (600 mm lang, 15 mm Durchmesser, 2 mm Wandstärke) aus Reinnickel (99,99 %) erzeugt, an dessen unterem Ende sich ein feinmaschiges Nickelsieb zur Aufnahme des Metallpulvers befindet (Punkt A). Oberhalb der über dem Nickelsieb ausgebildeten Wirbelschicht sind im Abstand von 300 mm zwei Klemmen (Kl) angebracht, die das Rohr mit dem Transformator eines Tamman-Ofens kurzschließen. Die in der Reaktionszone gebildeten Fluoride werden in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen A_1



Wirbelschicht-Verfahren

und A_2 niedergeschlagen. Die Fallen bestehen entweder aus Quarzglas, Nickel oder aus einem durchbohrten Kupferblock, an dessen unterem konischen Ende ein einseitig verschlossenes Teflonrohr mittels einer Messingmutter vakuumdicht angebracht ist. Anstatt der hier beschriebenen diskontinuierlichen ist auch eine Arbeitsweise möglich, bei der das Metallpulver kontinuierlich, gegebenenfalls mit Hilfe eines Inertgases, dem Fluorstrom zugeführt wird.

Das Wirbelschichtverfahren bietet folgende Vorteile:

1. Rascher Wärmeausgleich in der Wirbelschicht
2. Gute Wärmeübertragung an den Rohrwandungen
3. Kein Zusammensintern des Metallpulvers
4. Große Oberfläche des Metallpulvers
5. Gute Förderung des Umsetzungsproduktes
6. Einfache Handhabung.

b) Beschreibung der Versuche

Nachdem die Apparatur ausfluoriert ist, werden 500 - 1000 mg Metallpulver der Korngröße 0,062 - 0,075 mm eingefüllt. Zuerst wird evakuiert, dann stellt man den Fluorstrom so ein, daß sich eine Wirbelschicht von etwa 10 cm Länge ausbildet. Gleichzeitig wird das Rohr oberhalb dieser Schicht auf 600 - 700°C erhitzt. Innerhalb weniger Minuten haben sich die Metalle quantitativ zu den entsprechenden Fluoriden umgesetzt, die in der Kühlfalle A_1 aufgefangen werden. Aus Mangan-, Blei-, Wismut- und Rheniummetallpulver wurden die Fluoride MnF_4, PbF_4, BiF_5 und ReF_7 dargestellt.

Mangantetrafluorid

MnF_4 wurde erstmalig von HOPPE, DÄHNE und KLEMM[14] aus Mangan(II)- und Mangan(III)-Verbindungen sowie aus $LiMnF_5$ und

Li_2MnF_6 mit elementarem Fluor gewonnen. Die Autoren erhielten aus Mangan(II)-fluorid bei 550°C im Fluorstrom etwa 20 mg MnF_4/Std. Schnell und in größeren Mengen kann Mangantetrafluorid durch Fluorierung des Metallpulvers in der Wirbelschicht erhalten werden[15].

Nach der Kondensation des entstandenen MnF_4 werden überschüssiges Fluor und HF im Hochvakuum bei -60°C abgesaugt. Reines, hygroskopisches MnF_4 ist blau und geht im Hochvakuum bei 0°C langsam unter Fluorabspaltung in braunrotes MnF_3 über. Die von den genannten Autoren[14] bei der Hydrolyse von MnF_4 erhaltenen violetten Nebel ($HMnO_4$?) konnten nicht beobachtet werden.

Fluoriert man jedoch Manganmetallpulver mit Chlormonofluorid, so erhält man geringe Mengen eines roten Reaktionsproduktes, das noch MnF_4, ClF und Chlor enthält. Eine Isolierung der roten Substanz war wegen der dabei stattfindenden Zersetzung nicht möglich. Bei der Hydrolyse des roten Produkts trat kurzzeitig die violette Farbe der MnO_4^--Ionen auf. Diese können durch Sekundärreaktionen entstanden sein, die Existenz eines höheren Manganfluorids MnF_x mit $x > 4$ ist aber nicht auszuschließen.

Analyse vom MnF_4

Das Mangantetrafluorid wird mit Natronlauge hydrolysiert, das gebildete Mangandioxid abfiltriert, in Salzsäure gelöst und dann die Mn^{2+}-Ionen nach SCHWARZENBACH[16] bestimmt. Das Fluor wird gravimetrisch mit Triphenylzinnchlorid[17] ermittelt.

Ergebnis:	Mn : F
gefunden:	1 : 4,0
	1 : 3,95
	1 : 4,0
theoretisch:	1 : 4

Bleitetrafluorid

Das Bleitetrafluorid stellte zuerst v. WARTENBERG aus PbF_2 [18] und Fluor bei 550°C her. Das Fluorid ist jedoch einfacher und schneller durch Fluorierung des Metalls in der Wirbelschicht zu gewinnen. Für die Wirbelschichtreaktion wurde handelsübliches Blei geraspelt und anschließend gesiebt. Das bei der Fluorierung erhaltene farblose PbF_4 wird bei -60°C von Fluor und HF im Vakuum befreit. Es ist gegen Spuren von Feuchtigkeit sehr empfindlich, wobei sich wasserhaltiges, braunes Bleidioxid (PbO_2) bildet.

Analyse vom PbF_4

Für die Analyse wird Bleitetrafluorid mit verdünnter Perchlorsäure hydrolysiert, wobei Pb^{2+} entsteht. Das Blei wurde anschließend nach einer Vorschrift von GROTHE [19], das Fluor durch Destillation und darauffolgende Titration mit Thoriumnitrat [7] bestimmt.

Ergebnis:

	Pb : F
gefunden:	1 : 4,17
	1 : 4,1
theoretisch:	1 : 4

Wismutpentafluorid

Das Wismutpentafluorid ist eine farblose, äußerst hygroskopische Substanz. Es wurde erstmals von v. WARTENBERG [20] aus Wismuttrifluorid durch Behandeln mit Fluor bei 550°C gewonnen. Das bei der Wirbelschichtfluorierung gebildete BiF_5 wurde wie bei MnF_4 und PbF_4 gereinigt. Das weiße, hygroskopische Kristallpulver wird nach v. WARTENBERG [20] durch stark mit CO_2 verdünnten Wasserstoff bei 80 - 150°C im Platinrohr zu BiF_3 reduziert. Aus dem Gewichtsverlust, der

beim Übergang von BiF_5 nach BiF_3 eintritt, wird der Fluorgehalt berechnet.

Ergebnis:

$$\text{Gewichtsverlust: } BiF_5 \xrightarrow{+H_2} BiF_3 + 2HF$$

gefunden: 12,0 %
berechnet: 12,5 %

Rheniumheptafluorid

Über die Darstellung des Rheniumheptafluorids berichteten kürzlich MALM, SELIG und FRIED[11]. Sie konnten die Verbindung durch mehrstündiges Erhitzen von Rheniummetall bzw. ReF_6 mit Fluor bei 400°C unter mäßigem Druck erhalten. Auch in diesem Fall ist die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens vorteilhaft.

Die Wirbelschichtfluorierung liefert reines, gelbes ReF_7, das durch seine charakteristischen IR-Banden identifiziert wurde.

Ergebnis:

Die IR-Banden des ReF_7-Spektrums in cm^{-1}:

1450 (st), 1360 (schw), 1285 (schw), 1180 (schw),
1080 (sschw), 945 (schw), 860 (schw), 700 (sst).

IV. Reaktionen mit Fluorwasserstoff unter Druck[21]

Während Umsetzungen von Fluorwasserstoff mit verschiedenen Metallen schon des öfteren in der Literatur beschrieben wurden[22], ist über entsprechende Druckreaktionen nur wenig bekannt. Kürzlich berichteten MUETTERTIES und CASTLE[23]

über Untersuchungen, bei denen Metalle, Nichtmetalle und einige Verbindungen mit Fluorwasserstoff im Autoklaven im Temperaturbereich von 150 - 500°C zur Reaktion gebracht wurden. Nicht in allen Fällen, so z.B. bei Verwendung von Aluminium-, Vanadium- und Chrommetallpulver, erzielten die Autoren einen vollständigen Umsatz. Die von uns gemachten Erfahrungen bei der Reaktion von Metallpulver mit elementarem Fluor unter Druck gaben Anlaß, nun auch Reaktionen mit Fluorwasserstoff unter Druck, und zwar mit den Metallen Aluminium, Vanadium und Chrom durchzuführen.

Reines AlF_3 kann aus Aluminium im Fluorwasserstoffstrom bei 1000°C [24] oder durch Erhitzen von $(NH_4)_3AlF_6$ im Stickstoffstrom auf Rotglut [25] gewonnen werden. VCl_3 gibt erhitzt im Fluorwasserstoffstrom auf 600°C reines VF_3. Die Methode ist aber wegen der Darstellung und Reinigung des Ausgangsmaterials etwas kompliziert [26,27]. Etwas einfacher geht die Zersetzung von $(NH_4)_3VF_6$ bei 500°C [28].

Die Darstellung von reinem Chromdifluorid CrF_2 und reinem Chromtrifluorid CrF_3 ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wie neuerdings STURM [29] in einer sorgfältigen Studie zeigen konnte. So ist es z.B. nicht möglich, aus Chrommetallpulver und Fluorwasserstoff [30,31] bei erhöhter Temperatur, aus Chromdichlorid und Fluorwasserstoff [23,30], durch Reaktion von Chromtrifluorid mit Wasserstoff bei 400°C [32] oder aus Chrom(II)-sulfid und Fluorwasserstoff [32,33] reines CrF_2 zu erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chromtrifluorid, das aus Chromtrichlorid mit Fluorwasserstoff nach den Literaturangaben [30,34] nicht in reiner Form gewonnen werden kann.

Nach den Untersuchungen von STURM [29] läßt sich reines CrF_2 durch Komproportionierung von CrF_3 mit Chrommetall bei 1000°C herstellen. Weiterhin führt die Umsetzung von $CrCl_3$ mit SnF_2 oder von $CrCl_2$ mit SnF_2 oder allgemein die Umsetzung von Chrom mit edleren Metallfluoriden wie SnF_2, BiF_3 und PbF_2 zu reinem CrF_2.

Reines CrF_3 entsteht nach STURM[29] durch Reaktion von sublimiertem $CrCl_3$ mit Fluorwasserstoffgas bei 450 - 550°C sowie durch Zersetzung von $(NH_4)_3CrF_6$ bei 450 - 550°C.

Die Reaktion der Metallpulver mit Fluorwasserstoff unter Druck führt in einem Zuge quantitativ zu den gewünschten reinen Fluoriden. Sie ist daher vorteilhafter als die vorgenannten Darstellungsverfahren.

Beschreibung der Versuche

Als Reaktor diente ein großer Stahlautoklav mit einem inneren Volumen von 200 ccm. Die Stahlbombe war mit einem Goldblech ausgekleidet, um Verunreinigungen durch das Autoklavenmaterial zu verhindern. Vor Inbetriebnahme wurde auf 200°C erhitzt und dann evakuiert. Nach dem Abkühlen ließ man trockenen Stickstoff einströmen, füllte hierauf das Metallpulver - 5 g je Charge - ein und evakuierte erneut. Nun wurde in die auf -60°C gekühlte Bombe eine abgewogene Menge handelsüblichen Fluorwasserstoffs*) einkondensiert (z.B. pro 5 g Metallpulver 30 g HF) und dann im elektrischen Ofen erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion blies man die flüchtigen Reaktionsprodukte bei 300 - 400°C ab und evakuierte danach den Autoklaven.

Die entstandenen Metallfluoride wurden durch Röntgenaufnahmen (Zählrohrgoniometer) und Analysen charakterisiert.

Aluminiumtrifluorid

5 g Aluminiumpulver wurden mit 30 g Fluorwasserstoff bei 400°C 12 Stunden geheizt. Es erfolgte quantitativer Umsatz nach AlF_3. Die Röntgenaufnahme brachte d-Werte, die mit den berechneten aus der Arbeit von KETELAAR[35] übereinstimmten.

*) Der Fluorwasserstoff wurde in Stahlflaschen von der Firma Bayer, Leverkusen, bezogen.

Analyse

Die Analyse erfolgte nach einer von uns ausgearbeiteten Variante des Verfahrens von WICKBOLD[36].

Eine abgewogene Menge AlF_3 wird im Platinschiffchen mit einer Knallgasflamme verbrannt. Dabei wird das Metallfluorid in Metalloxid (in diesem Fall Trioxid) und Fluorwasserstoff überführt. Der Fluorwasserstoff wird aufgefangen und durch Titration mit Thoriumnitrat[7] bestimmt. Das Metalltrioxid kommt als solches zur Auswaage.

Ergebnis:

AlF_3 (MG : 84,0)

gefunden:	Al	=	32,0 %
	F	=	68,0 %
theoretisch:	Al	=	32,1 %
	F	=	67,9 %

Vanadiumtrifluorid

Das VF_3 entsteht aus Vanadiummetall und Fluorwasserstoff unter Druck bei 500°C und einer Reaktionsdauer von 12 Stunden. Bei der Röntgenaufnahme konnte Übereinstimmung der d-Werte mit den von JACK und GUTMANN[37] angegebenen gefunden werden.

Analyse

Da das Vanadiumtrifluorid keine eindeutigen Oxide beim Verbrennen in der Knallgasflamme bildete, wurde das VF_3 in Na_2O_2 aufgeschlossen. Aus der Aufschlußlösung wurde das Fluor abdestilliert und durch Titration mit $Th(NO_3)_4$[7] bestimmt.

Das Vanadium fällte man als Vanadium-Kupferron aus und verglühte zum V_2O_5.

Ergebnis:

VF_3 (MG = 107,9)

gefunden:	V	46,7 %
	F	51,8 %
theoretisch:	V	47,2 %
	F	52,8 %

Chromdifluorid

Erhitzt man Chrommetallpulver 12 Stunden auf 650°C mit Fluorwasserstoff in der Bombe, so bildet sich blaugrünes Chromdifluorid. Die aus der Röntgenaufnahme gefundenen d-Werte sind identisch mit den aus der Arbeit von JACK und MAITLAND[31] berechneten.

Analyse

Die Analyse wurde wie bei AlF_3 durchgeführt.

Ergebnis:

CrF_2 (MG = 90)

gefunden:	Cr	57,5 %
		57,6 %
	F	43,5 %
		42,4 %
theoretisch:	Cr	57,8 %
	F	42,2 %

Chromtrifluorid

5 g Chrommetallpulver werden mit 60 g HF 48 Stunden auf 650°C in einer Bombe erhitzt. Anschließend läßt man den Autoklaven im Verlauf von 12 Stunden auf 80 - 100°C abküh-

len. Das Reaktionsprodukt war reines, gelbgrünes Chromtrifluorid.

Ebenso entsteht CrF_3, wenn CrF_2 mit HF 10 Stunden auf 400°C erhitzt und wie oben langsam abgekühlt wird. Die d-Werte aus der Röntgenaufnahme stimmten mit den von KNOX[38] angegebenen überein.

Analyse

Nach der gleichen Methode wie bei AlF_3 und CrF_2 wurde auch das Chromtrifluorid analysiert. Das Metall kam als Cr_2O_3 zur Wägung, das Fluor wurde mit Thoriumnitrat titriert.

Ergebnis:

CrF_3 (MG = 109,0)

gefunden:	Cr	= 47,7 %
	F	= 52,3 %
theoretisch:	Cr	= 47,7 %
	F	= 52,3 %

V. Zusammenfassung

Es konnte aufgezeigt werden, daß unter den extremen Bedingungen der Druckfluorierung mit Fluor Metallfluoride entstehen, in denen das Metall eine hohe Oxydationszahl besitzt. Verbindungen, die unter Normalbedingungen nicht zugänglich sind, lassen sich nach dieser Methode leicht und bequem darstellen. So konnten z.B. nach dieser Technik das bis jetzt unbekannte OsF_7 und vor einiger Zeit das CrF_6 gefunden werden.

Bei der Druckfluorierung mit HF entstehen aus den Metallen Fluoride mit niedriger Oxydationszahl. In quantitativer und glatter Reaktion sind so die teils schwer zugänglichen Verbindungen AlF_3, VF_3, CrF_2 und CrF_3 synthetisiert worden.

Das Wirbelschichtverfahren liefert ebenfalls Metallfluoride mit hoher Oxydationszahl. Auch hier lassen sich in guten Ausbeuten schwer darstellbare Verbindungen gewinnen.

VI. Literaturverzeichnis

1) O. RUFF, F.W. TSCHIRCH; Ber. 46, 929 (1913)

2) B. WEINSTOCK, J.G. MALM; J. Am. Chem. Soc. 80, 4466 (1958)

3) B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN, J.G. MALM; J. Chem. Phys. 32, 181 (1960)

4) N. BARTLETT, N.K. JHA, J. TROTTER; Proc. Chem. Soc. (London) 277 (1962)

5) O. GLEMSER, K.-H. HELLBERG, H.W. ROESKY, H.U. WERTHER; Chem. Ber. (im Druck)

6) R.D. SAUERBRUNN, E.B. SANDELL; J. Am. Chem. Soc. 75, 3554 (1953)

7) PREGL-ROTH; Quant. organ. Mikroanalyse

8) G.B. HARGREAVES, R.D. PEACOCK; Proc. Chem. Soc. (London) 1959 85

9) J.R. MAJER; Mass Spectrometry of Fluorine Compounds, Advances in Fluorine Chemistry, 2, S. 55, Butterworth, London 1961

10) K.-H. HELLBERG, A. MÜLLER, O. GLEMSER; Chem. Ber. (im Druck)

11) J.G. MALM, H. SELIG, S. FRIED; J. Am. Chem. Soc. 82, 1510 (1960)

12) H.H. CLAASSEN, H. SELIG; J. Chem. Phys. 43, 103 (1965) vgl. auch: J.G. MALM, H. SELIG; J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 189 (1961)

13) H.W. ROESKY, O. GLEMSER, K.-H. HELLBERG; Chem. Ber. 98, 2046 (1965)

14) R. HOPPE, W. DÄHNE, W. KLEMM; Naturwissenschaften 48, 429 (1961); Liebigs Ann. Chem. 658, 1 (1962)

15) H.W. ROESKY, O. GLEMSER; Angew. Chem. 75, 920 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 47 (1964)

16) G. SCHWARZENBACH; Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt

17) N.ALLEN, N.H. FURMAN; J. Am. chem. Soc. 54, 4625 (1932)

18) H. v. WARTENBURG; Z. anorg. allg. Chem. 244, 339 (1940)

19) F. GROTHE; Z. analyt. Chem. 122, 395 (1941), 126, 129 (1943)

20) H. v. WARTENBERG; Z. anorg. allg. Chem. 244, 344 (1940)

21) H.W. ROESKY, O. GLEMSER, K.-H. HELLBERG; Chem. Ber. (im Druck)

22) H.J. EMELEUS; Fluorine Chemistry Bd. 1, Kap. 1, Academic Press, New York (1950)

23) E.L. MUETTERTIES, J.E. CASTLE; J. inorg. nucl. Chem. 18, 148 (1961)

24) C. POULENC; Ann. Chim. Phys. [7] 2, 67 (1894)

25) W. BILTZ, E. RAHLFS; Z. anorg. allg. Chem. 166, 370 (1927)

26) O. RUFF, H. LICKFETT; Ber. dtsch. Chem. Ges. 44, 2539 (1911)

27) H.J. EMELEUS, V. GUTMANN; J. chem. Soc. (London) 1949 2979

28) Inorg. Syntheses, Bd. VII, S. 87, Mc. Graw-Hill Book Co., Inc., New York 1963

29) B.J. STURM; Inorg. Chem. 1, 665 (1962)

30) C. POULENC; C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 116, 253 (1893), Ann. Chim. Phys. [7] 2, 60 (1894)

31) K.H. JACK, R. MAITLAND; Proc. chem. Soc. (London) 1957 232

32) K. JELLINEK, A. RUDAT; Z. anorg. allg. Chem. 175, 281 (1928)

33) A. MOURLOT; Ann. Chim. Phys. [7] 17, 545 (1899)

34) Handbuch der präp. anorg. Chemie, herausg. von G. BRAUER, Bd. I, S. 237, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960

35) J.A.A. KETELAAR; Z. kristallogr. 85, 119 (1933)

36) R. WICKBOLD; Angew. Chem. 66, 173 (1954)

37) K.H. JACK, V. GUTMANN; Acta crystallogr. (London) 4, 246 (1951)

38) K. KNOX; Acta crystallogr. (Copenhagen) 13, 507 (1960)

VII. Lebenslauf

Am 19. Juli 1939 wurde ich als Sohn des Maurers Ewald Hellberg und seiner Ehefrau Emilie, geb. Zakrezewski, in Detmold geboren. Ich habe noch eine jüngere Schwester. Mein Glaubensbekenntnis ist evangelisch. Im März 1943 starb mein Vater in Rußland.

In Pivitsheide, einem Vorort von Detmold, wurde ich 1946 im Frühjahr eingeschult. Nach vier Grundschuljahren ging ich zur Oberschule nach Detmold, wo ich 1959 das Abitur bestand.

Seit dem Sommersemester 1959 studiere ich in Göttingen Chemie. Im November 1962 legte ich an der Universität Göttingen das Diplomvorexamen und im Mai 1964 das Diplomhauptexamen in Chemie ab. Anschließend arbeitete ich bei meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen an meiner Doktorarbeit.

Seit September 1964 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Correns, Hilsch, Brockmann, Jost, Winkler, Glemser, Flammersfeld, Lüttke, Zemann, C. Wagner, Strehlow, Schneider, E.U. Frank und H.G. Wagner.